

PCT/JP03/16967

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

26. 1. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 1 0 月 1 7 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 3 5 7 2 7 9
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 5 7 2 7 9]

出 願 人
Applicant(s): 新日本製鐵株式会社

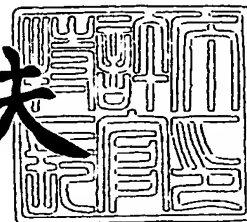
RECEIVED	
11 MAR 2004	
WIPO	PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 2 月 2 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 1 4 3 3 :

【書類名】 特許願
【整理番号】 PG151017-3
【提出日】 平成15年10月17日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 C22C 38/00
【発明者】
 【住所又は居所】 愛知県東海市東海町 5 - 3 新日本製鐵株式会社名古屋製鐵所内
 【氏名】 岡本 力
【発明者】
 【住所又は居所】 愛知県東海市東海町 5 - 3 新日本製鐵株式会社名古屋製鐵所内
 【氏名】 谷口 裕一
【発明者】
 【住所又は居所】 愛知県東海市東海町 5 - 3 新日本製鐵株式会社名古屋製鐵所内
 【氏名】 福田 修史
【特許出願人】
 【識別番号】 000006655
 【氏名又は名称】 新日本製鐵株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100078101
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 綿貫 達雄
【選任した代理人】
 【識別番号】 100059096
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 名嶋 明郎
【選任した代理人】
 【識別番号】 100085523
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 山本 文夫
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 038955
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

質量%にて

C : 0.01%以上、0.20%以下、
 Si : 1.5%以下、
 Al : 1.5%以下、
 Mn : 0.5%以上、3.5%以下、
 P : 0.2%以下、
 S : 0.0005%以上、0.009%以下、
 N : 0.009%以下、
 Mg : 0.0006%以上、0.01%以下、
 O : 0.005%以下、

および

Ti : 0.01%以上、0.20%以下、
 Nb : 0.01%以上、0.10%以下、

の1種または2種含有し、残部が鉄および不可避免の不純物からなり、下記の3つの式の全てを満たすことを特徴とした鋼組織がフェライト+マルテンサイトを主体とした強度が590 N/mm² 超の穴抜け性と延性に優れた高強度薄鋼板。

$$[Mg\%] \geq ([O\%] / 16 \times 0.8) \times 24 \quad \dots (1)$$

$$[S\%] \leq ([Mg\%] / 24 - [O\%] / 16 \times 0.8 + 0.00012) \times 32 \quad \dots (2)$$

$$[S\%] \leq 0.0075 / [Mn\%] \quad \dots (3)$$

【請求項2】

請求項1の鋼において更に、MgOとMgSと(Nb、Ti)Nの複合析出物のうち、そのサイズが0.05 μm以上、3.0 μm以下の析出物が1平方mmあたり5.0×10² 個以上、1.0×10⁷ 個以下含む、鋼組織がフェライト+マルテンサイトを主体とした強度が590 N/mm² 超の穴抜け性と延性に優れた高強度薄鋼板。

【請求項3】

質量%で更に、Al、Siの関係が式(4)を満たす請求項1又は請求項2に記載の鋼組織がフェライト+マルテンサイトを主体とした強度が590 N/mm² 超の穴抜け性と延性に優れた高強度薄鋼板。

$$[Si\%] + 2.2 \times [Al\%] \geq 0.35 \quad \dots (4)$$

【請求項4】

請求項1又は請求項2又は請求項3の鋼において更に、C、Si、Al、Mnがそれぞれ式(5)を満たす、

$$-100 \leq -300(C\%) + 105(Si\%) - 95(Mn\%) + 233(Al\%) \quad \dots (5)$$

鋼組織がフェライト+マルテンサイトを主体とした強度が590 N/mm² 超の穴抜け性と延性に優れた高強度薄鋼板。

【請求項5】

全結晶粒の内、短径(ds)と長径(dl)の比(ds/dl)が0.1以上である結晶粒が80%以上存在する請求項1から請求項4に記載の鋼組織がフェライト+マルテンサイトを主体とした強度が590 N/mm² 超の穴抜け性と延性に優れた高強度薄鋼板。

【請求項6】

鋼組織でフェライト相のうちが2 μm以上の粒径の割合が80%以上である請求項1から請求項4に記載の鋼組織がフェライト+マルテンサイトを主体とした強度が590 N/mm² 超の穴抜け性と延性に優れた高強度薄鋼板。

【請求項7】

質量%で更に、Ca、Zr、REMの1種または2種以上を0.0005%以上、0.01%以下含有する請求項1から請求項6に記載の鋼組織がフェライト+マルテンサイトを主体とした強度が590 N/mm² 超の穴抜け性と延性に優れた高強度薄鋼板。

【請求項8】

質量%で更に、

Cu : 0.04%以上、0.4%以下、

Ni : 0.02%以上、0.3%以下、

Mo : 0.02%以上、0.5%以下、

V : 0.02%以上、0.1%以下、

Cr : 0.02%以上、1.0%以下、

B : 0.0003%以上、0.0010%以下、

の1種または2種以上を含有する請求項1から請求項7に記載の鋼組織がフェライト+マルテンサイトを主体とした強度が 590 N/mm^2 超の穴抜け性と延性に優れた高強度薄鋼板。

【請求項9】

請求項1から請求項8に記した鋼を、圧延終了温度を A_{r3} 変態点以上とする圧延をし、引き続き 20°C/sec 以上の冷却速度で冷却し、 300°C 未満で捲取することを特徴とする鋼組織がフェライト+マルテンサイトを主体とした強度が 590 N/mm^2 超の穴抜け性と延性に優れた高強度薄鋼板の製造方法。

【請求項10】

請求項1から請求項8に記した鋼を、圧延終了温度を A_{r3} 変態点以上とする圧延をした後、 20°C/sec 以上の冷却速度で $650^\circ\text{C} \sim 750^\circ\text{C}$ まで冷却し、該温度で15秒以下空冷した後、再度冷却して、 300°C 未満で捲取することを特徴とする鋼組織がフェライト+マルテンサイトを主体とした強度が 590 N/mm^2 超の穴抜け性と延性に優れた高強度薄鋼板の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】穴抜け性と延性に優れた高強度薄鋼板及びその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、主としてプレス加工される自動車用鋼板を対象とし、6.0mm程度以下の板厚で、 590 N/mm^2 以上の引張強度を有し、穴抜け性と延性に優れた高強度熱延鋼板及びその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、自動車の燃費改善対策としての車体軽量化、部品の一体成形によるコストダウンのニーズが強まり、プレス成形性に優れた熱延高強度鋼板の開発が進められてきた。従来、加工用熱延鋼板としてはフェライト・マルテンサイト組織からなるDual Phase鋼板が知られている。Dual Phase鋼板は、軟質なフェライト相と硬質なマルテンサイト相の複合組織で構成されており、著しく硬度の異なる両相の界面からボイドが発生して割れを生じるため穴抜け性に劣る問題があり、足廻り部品等の高い穴抜け性が要求される用途には不向きであった。これに対し、特開平4-88125号公報、特開平3-180426号公報ではベイナイトを主体とした組織により穴抜け性の優れた熱延鋼板の製造方法が提案されているが、この鋼板は伸び特性に劣ることから適用部品に制約があった。

【0003】

穴抜け性と延性を両立する技術として特開平6-293910号公報、特開2002-180188号公報、特開2002-180189号公報、特開2001-180190号公報ではフェライト+ベイナイトの混合組織による鋼板が提案されているが、自動車のさらなる軽量化指向、部品の複雑化等を背景に更に高い穴抜け性が求められ上記技術では対応しきれない高度な加工性、高強度化が要求されている。

【0004】

また、本発明者らは特開2001-342543号公報、特開2002-20838号公報にて、伸びの劣化を伴わず、穴抜け性の向上の手段として打抜き穴のクラックの状態が重要であることを見出し、(Ti、Nb)Nの微細化により打抜き穴の断面に微細均一なボイドを生成させることで穴抜け加工時の応力の集中を緩和しうることによって穴抜け性を向上させることを見出した。そして、この(Ti、Nb)Nの微細化の手段としてMg系の酸化物の利用を提案した。しかしながら、この発明では酸化物のみを制御しているが、酸素の制御は自由度が少なく、脱酸後の限られたフリー酸素を利用するため総量が少なく、所定の分散状態を得ることが難しく十分な効果を得ることが困難であった。

【特許文献1】特開平4-88125号公報

【特許文献2】特開平3-180426号公報

【特許文献3】特開平6-293910号公報

【特許文献4】特開2002-180188号公報

【特許文献5】特開2002-180189号公報

【特許文献6】特開2002-180190号公報

【特許文献7】特開2001-342543号公報

【特許文献8】特開2002-20838号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は上記した従来の問題点を解決するためになされたものであって、 590 N/mm^2 クラス以上の薄鋼板に関するもので、優れた穴抜け性と延性を両立した高強度薄鋼板を提供しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、打抜き穴の断面に微細均一なボイドを生成させることで穴抜き加工時の応力の集中を緩和することで穴抜き性を向上させるため、(Ti、Nb)Nの微細化の手法について種々実験、検討を重ねた結果、従来、硫化物は穴抜き性の劣化を引き起こすといわれているが、Mg系の硫化物は、高温で析出するものは(Ti、Nb)N析出物の生成核としての作用し、低温で析出するものは(Ti、Nb)Nとの競合析出により(Ti、Nb)Nの成長の抑制作用があり、TiN微細化による穴抜き性の向上に寄与することを見出した。そして、従来のMn系硫化物の析出を回避し、Mg系の硫化物で上記の作用を得るためにはO、MgとMnとSの添加バランスをある条件に入れることが必要であり、これにより、Mg系硫化物単独の利用に比べて、より微細な(Ti、Nb)Nの均一微細化が容易に達成できることを見出すことでこの発明をなすに至ったのである。

【0007】

(1) 質量%にて

C : 0.01%以上、0.20%以下、

Si : 1.5%以下、

Al : 1.5%以下、

Mn : 0.5%以上、3.5%以下、

P : 0.2%以下、

S : 0.0005%以上、0.009%以下、

N : 0.009%以下、

Mg : 0.0006%以上、0.01%以下、

O : 0.005%以下、

および

Ti : 0.01%以上、0.20%以下、

Nb : 0.01%以上、0.10%以下、

の1種または2種含有し、残部が鉄および不可避免の不純物からなり、下記の3つの式の全てを満たすことを特徴とした鋼組織がフェライト+マルテンサイトを主体とした強度が590N/mm²超の穴抜き性と延性に優れた高強度薄鋼板。

$$[Mg\%] \geq ([O\%] / 16 \times 0.8) \times 24 \quad \dots (1)$$

$$[S\%] \leq ([Mg\%] / 24 - [O\%] / 16 \times 0.8 + 0.00012) \times 32 \quad \dots (2)$$

$$[S\%] \leq 0.0075 / [Mn\%] \quad \dots (3)$$

【0008】

(2) (1)の鋼において更に、MgOとMgSと(Nb、Ti)Nの複合析出物のうち、そのサイズが0.05μm以上、3.0μm以下の析出物が1平方mmあたり5.0×10²個以上、1.0×10⁷個以下含む、鋼組織がフェライト+マルテンサイトを主体とした強度が590N/mm²超の穴抜き性と延性に優れた高強度薄鋼板。

【0009】

(3) 質量%で更に、Al、Siの関係が式(4)を満たす(1)又は(2)に記載の鋼組織がフェライト+マルテンサイトを主体とした強度が590N/mm²超の穴抜き性と延性に優れた高強度薄鋼板。

$$[Si\%] + 2.2 \times [Al\%] \geq 0.35 \quad \dots (4)$$

【0010】

(4) (1)又は(2)又は(3)の鋼において更に、C、Si、Al、Mnがそれぞれ式(5)を満たす、

$$-100 \leq -300(C\%) + 105(Si\%) - 95(Mn\%) + 233(Al\%) \quad \dots (5)$$

鋼組織がフェライト+マルテンサイトを主体とした強度が590N/mm²超の穴抜き性と延性に優れた高強度薄鋼板。

【0011】

(5) 全結晶粒の内、短径(d_s)と長径(d_l)の比(d_s/d_l)が0.1以上である結晶粒が80%以上存在する(1)から(4)に記載の鋼組織がフェライト+マルテンサイトを主体とした強度が590N/mm²超の穴抜き性と延性に優れた高強度薄鋼板。

【0012】

(6) 鋼組織でフェライト相のうちが $2\mu\text{m}$ 以上の粒径の割合が80%以上である(1)から(4)に記載の鋼組織がフェライト+マルテンサイトを主体とした強度が 590N/mm^2 超の穴抜け性と延性に優れた高強度薄鋼板。

【0013】

(7) 質量%で更に、Ca、Zr、REMの1種または2種以上を0.0005%以上、0.01%以下含有する(1)から(6)に記載の鋼組織がフェライト+マルテンサイトを主体とした強度が 590N/mm^2 超の穴抜け性と延性に優れた高強度薄鋼板。

【0014】

(8) 質量%で更に、

Cu: 0.04%以上、0.4%以下、

Ni: 0.02%以上、0.3%以下、

Mo: 0.02%以上、0.5%以下、

V: 0.02%以上、0.1%以下、

Cr: 0.02%以上、1.0%以下、

B: 0.0003%以上、0.0010%以下、

の1種または2種以上を含有する(1)から(7)に記載の鋼組織がフェライト+マルテンサイトを主体とした強度が 590N/mm^2 超の穴抜け性と延性に優れた高強度薄鋼板。

【0015】

(9) (1)から(8)に記した鋼を、圧延終了温度を A_{r3} 変態点以上とする圧延をし、引き続き 20°C/sec 以上の冷却速度で冷却し、 300°C 未満で捲取することを特徴とする鋼組織がフェライト+マルテンサイトを主体とした強度が 590N/mm^2 超の穴抜け性と延性に優れた高強度薄鋼板の製造方法。

【0016】

(10) (1)から(8)に記した鋼を、圧延終了温度を A_{r3} 変態点以上とする圧延をした後、 20°C/sec 以上の冷却速度で $650^\circ\text{C}\sim 750^\circ\text{C}$ まで冷却し、該温度で15秒以下空冷した後、再度冷却して、 300°C 未満で捲取することを特徴とする鋼組織がフェライト+マルテンサイトを主体とした強度が 590N/mm^2 超の穴抜け性と延性に優れた高強度薄鋼板の製造方法。

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば強度レベルが 590N/mm^2 クラス以上で、従来にない伸び-延性バランスを有した熱延高強度鋼板を供給できるようになったもので、産業上極めて有用なものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

本発明は穴抜け性の改善に対して打抜き穴の端面性状に着眼したもので、O、Mg、Mn、Sの添加バランスを調整し、Mg系の酸化物、硫化物を均一微細析出させ、打抜き時の粗大クラック発生を抑制し、端面性状を均一化することで穴抜け性を改善させるものである。以下に本発明の個々の構成要件について詳細に説明する。

まず、本発明の成分の限定理由について述べる。

【0019】

Cは、鋼の加工性に影響を及ぼす元素であり、含有量が多くなると、加工性は劣化する。特に0.20%を超えると穴抜け性に有害な炭化物(パーライト、セメンタイト)が生成するので、0.20%以下とする。但し、特に高い穴抜け性が要求される場合、0.1%以下とすることが望ましい。また、強度確保の面で0.01%以上は必要である。

【0020】

Siは、有害な炭化物の生成を抑えフェライト分率を増加させ伸びを向上するために有効な元素であり、固溶強化により材料強度確保のためにも有効な元素であるため添加する

ことが望ましいが、添加量が増加すると化成処理性が低下するほか、点溶接性も劣化するため 1.5% を上限とする。

【0021】

Al は Si と同様、有害な炭化物の生成を抑えフェライト分率を増加させ伸びを向上するために有効な元素である。特に、延性と化成処理性を両立するために必要な元素である。Al は、従来より脱酸に必要な元素であり、通常 0.01~0.07% 程度添加してきた。本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、低 Si 系においても Al を多量に添加することにより延性を劣化させることなく、化成処理性を改善できることを見出した。しかし、添加量が増加すると延性向上の効果は飽和してしまうばかりか、化成処理性が低下するほか、点溶接性も劣化するため 1.5% を上限し、特に化成処理の厳しい条件では、1.0% を上限とすることが望ましい。

【0022】

Mn は、強度確保に必要な元素であり、最低 0.50% の添加が必要である。しかし、多量に添加するとミクロ偏析、マクロ偏析が起こりやすくなり、これらは穴抜け性を劣化させる。これより 3.50% を上限とする。また、Mn は焼き入れ性を高める元素であり、フェライト分率を低減させ伸びの劣化を招く。このため、2.0% 以下の添加が望ましい。

【0023】

P は鋼板の強度を上げる元素であり、Cu と同時添加により耐腐食性を向上する元素であるが、添加量が高いと溶接性、加工性、靱性の劣化を引き起こす元素である。これより、0.2% 以下とする。特に耐食性が問題とならない場合、加工性を重視して 0.03% 以下が望ましい。

【0024】

S は本発明における最も重要な添加元素の一つである。S は Mg と結合して硫化物を生成し、(Ti、Nb)N の核となり、また (Ti、Nb)N の成長を抑制することにより、これらの微細化に寄与し、穴抜け性の飛躍的な向上をもたらすと考えられる。この効果を得るためには 0.0005% 以上の添加が必要であり、0.001% 以上の添加が望ましい。但し、過剰の添加は Mn 系の硫化物を形成し、逆に穴抜け性を劣化させるため 0.009% 以下が望ましい。

【0025】

N は、(Ti、Nb)N の生成に寄与するため加工性を確保するためには少ない方がよい。0.009% を越えると粗大な TiN が発生し加工性が劣化するので 0.009% 以下とする。

【0026】

Mg は、本発明における最も重要な添加元素の一つである。Mg はこの添加により、酸素と結合して酸化物を、S と結合して硫化物を形成する。このとき生成される Mg 系酸化物、Mg 系硫化物は Mg を添加しない従来の鋼に比べ、個々の析出物のサイズが小さく、均一に分散した分布状態となる。鋼中に微細に分散したこれらの析出物は、(Ti、Nb)N の微細分散に寄与し、穴抜け性の向上に効果があると考えられる。ただし、0.006% 未満ではその効果が不十分であり、0.0006% 以上の添加が必要である。その効果を十分に得るためには 0.0015% 以上の添加が望ましい。一方で 0.01% 超の添加は添加量に対する改善代が飽和するばかりでなく、逆に鋼の清浄度を劣化させ、穴抜け性、延性を劣化させるため上限を 0.01% とする。

【0027】

O は本発明における最も重要な添加元素の一つである。Mg と結合して酸化物を形成し、穴抜け性の向上に寄与する。しかしながら、過剰の添加は鋼の清浄度を劣化させ伸びの劣化を引き起こすため 0.005% を上限とすることが望ましい。

【0028】

Ti、Nb は本発明における最も重要な添加元素の一つである。Ti、Nb は炭化物を形成し強度の増加に有効であり、硬度の均一化に寄与して穴抜け性を改善する。また、M

g系の酸化物、硫化物を核に微細均一に窒化物を形成し、これが、打抜き時に微細ボイドを形成し、応力集中を抑制することで粗大クラックの発生を抑制する効果があると考えられ、穴抜け性の飛躍的な向上をもたらすと考えられる。これらの結果を有効に発揮させるためにはNb、Tiともに少なくとも0.01%の添加が必要である。しかし、これらの添加が過度になると析出強化により延性が劣化するため、上限としてTiは0.20%以下、Nbは0.10%以下とする。これらの元素は単独で添加しても効果があり、複合添加しても効果がある。

【0029】

Ca、Zr、REMは硫化物系の介在物の形状制御し、穴抜け性の向上に有効である。これを有効に発揮させるためには少なくとも1種類または2種以上を0.0005%以上添加する必要がある。一方、多量の添加は逆に鋼の清浄度を悪化させるため穴抜け性、延性を損なう。これより上限を0.01%とする。

【0030】

CuはPとの複合添加により耐腐食性を向上する元素である。この作用を得るためには0.04%以上添加することが望ましい。但し、多量の添加は焼き入れ性を増加させ延性が低下するため、上限を0.4%とする。

【0031】

NiはCuを添加したときの熱間割れを抑制するために必須元素である。この効果を得るためには0.02%以上添加することが望ましい。但し、多量の添加はCu同様、焼き入れ性を増加させ延性が低下するため、上限を0.3%とする。

【0032】

Moはセメンタイトの生成を抑制し、穴抜け性を向上させるのに有効な元素であり、この効果を得るためには、0.02%以上の添加が必要である。但し、Moも焼き入れ性を高める元素であるため過剰の添加では延性が低下するため、上限を0.5%とする。

【0033】

Vは炭化物を形成し強度確保に寄与する。この効果を得るためには0.02%以上の添加が必要である。但し、多量の添加は伸びの低減させ、コストも高いため、上限を0.1%とする。

【0034】

CrもVと同様、炭化物を形成し強度確保に寄与する。この効果を得るためには0.02%以上の添加が必要である。但し、Crは焼き入れ性を高める元素であるため、多量の添加により伸びの低減させる。そこで、上限を1.0%とする。

【0035】

Bは粒界を強め超ハイテンで課題となる2次加工割れの改善に有効な元素である。この効果を得るためには0.0003%以上の添加が必要である。但し、Bも焼き入れ性を高める元素であるため、多量の添加により延性が低下するため、上限を0.001%とする。

【0036】

本発明者らは上記課題を解決するために鋭意研究した結果、O、MgとMnとSの添加バランスをある条件に入れることで、Mg系の酸化物、硫化物を利用しTiNを微細分散させることが可能であることを見出した。即ち、Mg酸化物を十分に析出させること、Mn系の硫化物の析出を抑制しつつ、Mg系硫化物の析出温度を制御し、先述の核としての作用、成長抑制の作用を利用することが可能となる。このために以下の3つの関係式を導き出した。以下に説明する。

【0037】

本発明ではMg系の酸化物に加えMg系の硫化物を利用するため、MgはO以上の添加が必要である。但し、OはAlなど他の元素とも酸化物を形成しているため、発明者らが鋭意検討した結果、Mgと結合する有効Oは分析量の8割であり、これ以上のMg添加が穴抜け性の向上に作用する十分な硫化物を形成するために必要であり、Mg添加量は(1)式を満たす必要がある。一方で、Mg系の硫化物形成において、Sは必須元素であるが

、S添加量が高くなると、SはMn系の硫化物となり、この析出量が少量であればMg系硫化物との複合で存在し穴抜け性の劣化には影響しないが、多量に析出する条件では、詳細は明らかではないが単独析出またはMg系硫化物の析出物の特性に影響を及ぼし穴抜け性を劣化させる。このため、S添加量は、Mg、有効O量に対して(2)式を満たす必要がある。更に、Mn、Sともに高い条件では、高温でのMn系硫化物が析出するため、Mg系の硫化物の生成を抑制し、十分な穴抜け性の向上が得られなくなるため、Mn、Sは(3)式を満たす必要がある。

$$[Mg\%] \geq ([O\%] / 16 \times 0.8) \times 24 \quad \dots (1)$$

$$[S\%] \leq ([Mg\%] / 24 - [O\%] / 16 \times 0.8 + 0.00012) \times 32 \quad \dots (2)$$

$$[S\%] \leq 0.0075 / [Mn\%] \quad \dots (3)$$

【0038】

打抜き穴の断面に微細均一なボイドを生成させることで穴抜け加工時の応力の集中を緩和させ、穴抜け性を向上させるためには、(Nb、Ti)Nの均一微細化が重要であり、このサイズが小さい時、微細ボイドの起点とならないため効果を発揮せず、大きすぎると粗大クラックの起点となり、一方でこの析出物密度は個数が少ないと、打抜き時に発生する微細ボイドが不足し、粗大なクラックの発生を抑制する効果が得られないと考えられる。本発明者らは鋭意検討した結果、この手法としてMgOとMgSとの複合析出が利用できることを見出し、原因は定かではないが、酸化物に加えて硫化物の複合利用においては、効果を発揮する複合析出物のサイズ、析出物密度として、MgOとMgSと(Nb、Ti)Nの複合析出物で、 $0.05 \mu m$ 以上、 $3.0 \mu m$ 以下の析出物が1平方mmあたり 5.0×10^2 個以上、 1.0×10^7 個以下含む必要があることを見出した。このとき、複合酸化物に Al_2O_3 、 SiO_2 が含まれていても本効果は損なわれるものではなく、少量であればMnSが含まれていても効果は損なわれない。

【0039】

Si、Alは延性を確保するための組織制御上、非常に重要な元素である。ただし、Siは熱延工程でSiスケールと呼ばれる表面の凹凸が発生する場合があります、これにより、製品外観が損なわれる他、プレス後に施される化成処理や塗装において、化成処理膜の生成が悪い場合や塗装の密着性が悪い場合があります。このため、一部の化成処理性の厳しい用途には多量のSiは添加できないケースが生じる。このとき、延性と化成処理性の両立を狙うためにはAlによるSi代替が可能であるが、Si、Al共に添加量が多量になるとフェライト相分率が増大し、狙いの強度が得られなくなる。そこで、十分な強度を確保し、延性を確保するためには、Si、Alの関係が(4)式を満たす必要がある。ただし、特に伸びが課題となるととき0.9以上とすることが望ましい。

$$[Si\%] + 2.2 \times [Al\%] \geq 0.35 \quad \dots (4)$$

【0040】

本発明は打ち抜き時の断面性状の改善技術であるため、金属組織として、フェライト相、ベイナイト相、マルテンサイト相のいずれの相を含んでも効果を発揮する。端面制御技術が穴抜け性の向上に関わる技術であるため、延性と穴抜け性共に高い値を確保するには金属組織で伸びを確保する必要があるため、金属組織としてはフェライト相とマルテンサイト相を主体とした組織とする必要がある。このとき、フェライト相が50%以上であるとき、特に延性が高く確保できるため50%以上のフェライト分率とすることが望ましい。また、本発明鋼では組織中にオーステナイト相が残存しても本発明の効果を妨げるものではないが、粗大なセメンタイト、パーライト相はMg系析出物による端面性状の改善効果が薄れるため望ましくない。

【0041】

熱延では仕上げ圧延後、短時間の間に狙い組織を形成しなくてはならず、成分の影響が非常に強く現れる。鋼組織がフェライト相+マルテンサイト相を主体とするとき、延性を向上させるためには、フェライト相分率の確保が重要である。延性の改善に効果的なフェライト分率の確保のためにはC、Si、Mn、Alは以下の関係式を満たす必要がある。これ以下の値となると、十分なフェライト相が得られず、第二相分率が増加するため延性

が劣化する。

$$-100 \leq -300(\text{C}\%) + 105(\text{Si}\%) - 95(\text{Mn}\%) + 233(\text{Al}\%) \cdots (5)$$

【0042】

鋼組織がフェライト相+マルテンサイト相主体の鋼において、Mg系析出物による打ち抜き端面性状の改善による穴抜け性改善効果を低減させることなく、延性の改善手段として、研究者らが鋭意研究した結果、フェライト相の形状とフェライト粒径を制御することが有効に作用することを見出した。以下に説明する。

【0043】

フェライト形状は、本発明において延性を向上させるための重要な指標のひとつである。一般に、高合金成分系においては、圧延方向に伸展したフェライト粒が多い。研究者らが鋭意研究した結果、この伸展粒が延性の劣化を招くことを見出し、指標として短径(d_s)と長径(d_l)の比(d_s/d_l)が、0.1未満の結晶粒の存在確率は低くすることが有効であることを見出した。結晶形状のフェライト形状が十分に延性向上の効果を得るためには、フェライト粒のうち、比(d_s/d_l)が0.1以上の割合が80%以上であることが必要である。

【0044】

フェライト粒径は、本発明において延性を向上させるための重要な指標のひとつである。一般に、ハイテン化に伴い結晶粒は微細化する。研究者らが鋭意研究した結果、同一強度においては十分に粒成長したフェライト相は延性の向上に寄与することを見出した。そして、結晶粒径が十分に延性向上の効果を得るためには、フェライト相のうち、2 μm 以上の粒径の割合が80%以上であることが必要である。

【0045】

本発明で規定した複合析出物の分散状態は例えば以下の方法により定量的に測定される。母材鋼板の任意の場所から抽出レプリカ試料を作成し、これを透過電子顕微鏡(TEM)を用いて倍率は5000~20000倍で少なくとも5000 μm^2 以上の面積にわたって観察し、対象となる複合介在物の個数を測定し、単位面積当たりの個数に換算する。この時、酸化物と(Nb、Ti)Nの同定にはTEMに付属のエネルギー分散型X線分光法(EDS)による組成分析とTEMによる電子線回折像の結晶構造解析によって行われる。このような同定を測定する全ての複合介在物に対して行うことが煩雑な場合、簡易的に次に手順による。まず、対象となるサイズの個数を形状、サイズ別に上記の要領にて測定し、これらのうち、形状、サイズの異なる全てに対し、各々10個以上に対し上記の要領にて同定を行い、酸化物と(Nb、Ti)Nの割合を算出する。そして、はじめに測定された介在物の個数にこの割合を掛け合わせる。鋼中の炭化物が以上のTEM観察を邪魔する場合、熱処理によって炭化物を凝集粗大化、または溶解させ対象とする複合介在物の観察を容易にすることができる。

【0046】

次に製造方法について説明する。

仕上圧延終了温度はフェライトの生成を妨げ、穴抜け性を良好にするため A_{r3} 変態点以上とする必要がある。しかしあまり高温にすると組織の粗大化による強度低減、延性の低下を招くため950℃以下とすることが望ましい。冷却速度は穴抜け性に有害な炭化物形成を抑制し、高い穴抜け比を得るためには20℃/s以上が必要である。捲取温度は300℃以上になるとマルテンサイトを生成できず、強度が低下し、所定の強度を確保できなくなるため300℃未満とし、十分な強度を確保し、これによる伸びの改善を十分に得るためには巻取り温度を200℃以下とすることが望ましい。

【0047】

連続冷却中空冷はフェライト相の占有率を増加させ、延性を向上させるために有効である。しかし、空冷温度、空冷時間により、パーライトが生成されると逆に延性が低下するばかりでなく、穴抜け性が著しく低下する。空冷温度が650℃未満では穴抜け性に有害なパーライトが早期より発生するため、650℃以上とする。一方で750℃超ではフェライト生成が遅く空冷の効果を得にくいばかりでなく、その後の冷却中におけるパーライ

ト生成が発生しやすいため750℃以下とする。15秒間超の空冷はフェライト相の増加が飽和するばかりでなく、その後の冷却速度、捲取温度の制御に負荷をかける。このため、空冷時間は15秒以下とする。

【実施例】

【0048】

次に本発明を実施例に基づいて説明する。

表1に示す成分の鋼を溶製し、常法に従い連続铸造でスラブとした。符号A～Zが本発明に従った成分の鋼で符号aの鋼はC添加量、bの鋼はMn添加量、cの鋼はO添加量、eの鋼はS添加量、fの鋼はMg添加量が本発明の範囲外である。また、bの鋼は式(3)と式(5)、cの鋼は式(1)と式(2)、dの鋼は式(4)、eの鋼は式(2)と式(3)、fの鋼は式(1)が本発明の範囲外である。また、f、gの鋼は析出物個数が本発明の範囲外である。これらの鋼を加熱炉中で1200℃以上の温度で加熱し、熱間圧延にて板厚2.6～3.2mmの熱延鋼板を得た。熱延条件については表2に示す。

表2のうち、A4、J2は冷却速度、B3、F3は空冷開始温度、E3、G3、Q4は捲取温度がそれぞれ本発明の範囲外である。

【0049】

このようにして得られた熱延鋼板についてJIS5号片による引張試験、および穴抜け試験を行った。穴抜け性(λ)は径10mmの打抜き穴を60°円錐ポンチにて押し抜け、クラックが板厚を貫通した時点での穴径(d)と初期穴径(d0:10mm)から $\lambda = (d - d0) / d0 \times 100$ で評価した。

【0050】

各試験片のTS、E1、 λ を表2に示す。図1に強度と伸びの関係を図2に強度と穴抜け率の関係を示す。本発明鋼は比較鋼1と比べて伸びが、比較鋼2と比べると穴抜け率が高くなっており、比較鋼3と比べるといずれの特性においても優れていることがわかる。また、表3、図3は短径(ds)と長径(dl)の比(ds/dl)が0.1を超える割合と伸びの関係を示したものであるが、この割合が80%以上で安定して高い伸びが得られるようになることがわかる。また、表4、図4はフェライト相の内、2 μ m以上の粒径を持つ割合と伸びの関係を示したものであるが、この割合が80%以上で安定して高い伸びが得られるようになることがわかる。

このように、本発明により穴抜け率、延性ともに優れた高強度熱延鋼板が得られる。

【0051】

【表 1】

鋼	C	Si	Mn	P	S	N	Mg	Al	Nb	Ti	Ca	O	式1 右辺	式2 右辺	式3 右辺	式4 左辺	式5 右辺	析出物個数 個/mm ²	A ₃ °C	備考
A	0.060	0.88	1.2	0.018	0.0030	0.003	0.0030	0.040	0.000	0.025	-	0.0015	0.0018	0.0054	0.0061	0.97	-33	3.8E+03	815	発明鋼
B	0.055	0.87	1.2	0.011	0.0023	0.003	0.0040	0.028	0.000	0.020	-	0.0007	0.0008	0.0081	0.0061	0.93	-35	4.8E+03	816	発明鋼
C	0.060	0.80	1.2	0.015	0.0040	0.003	0.0020	0.005	0.000	0.020	-	0.0015	0.0018	0.0041	0.0063	0.81	-47	3.3E+03	814	発明鋼
D	0.060	0.85	1.1	0.005	0.0020	0.004	0.0040	0.002	0.000	0.025	-	0.0015	0.0018	0.0068	0.0068	0.85	-33	4.3E+03	819	発明鋼
E	0.060	0.03	1.2	0.006	0.0028	0.004	0.0023	0.180	0.000	0.025	-	0.0010	0.0012	0.0053	0.0061	0.43	-89	3.2E+03	790	発明鋼
F	0.065	0.50	1.2	0.006	0.0028	0.004	0.0023	0.200	0.000	0.025	-	0.0010	0.0012	0.0053	0.0061	0.94	-38	3.2E+03	800	発明鋼
G	0.060	1.60	1.5	0.011	0.0015	0.003	0.0030	0.042	0.000	0.020	-	0.0015	0.0018	0.0054	0.0050	1.69	17	3.0E+03	815	発明鋼
H	0.060	0.90	1.4	0.007	0.0037	0.003	0.0035	0.033	0.000	0.020	-	0.0008	0.0018	0.0061	0.0054	0.97	-49	4.6E+03	802	発明鋼
I	0.070	1.00	1.3	0.010	0.0044	0.004	0.0017	0.032	0.000	0.030	-	0.0008	0.0018	0.0048	0.0058	1.07	-32	3.5E+03	807	発明鋼
J	0.170	1.00	3.3	0.030	0.0018	0.002	0.0035	1.300	0.000	0.025	-	0.0015	0.0018	0.0061	0.0023	3.86	43	3.7E+03	633	発明鋼
K	0.080	1.30	2.0	0.020	0.0030	0.003	0.0035	0.034	0.000	0.025	-	0.0015	0.0018	0.0061	0.0038	1.37	-64	4.3E+03	778	発明鋼
L	0.085	0.50	0.7	0.012	0.0085	0.002	0.0080	0.030	0.000	0.035	-	0.0007	0.0008	0.0134	0.0107	0.57	-27	1.2E+04	835	発明鋼
M	0.060	1.20	1.4	0.015	0.0030	0.002	0.0050	0.005	0.000	0.190	-	0.0040	0.0048	0.0041	0.0054	1.21	-24	4.5E+03	812	発明鋼
N	0.060	1.40	1.5	0.012	0.0020	0.003	0.0010	0.800	0.000	0.020	-	0.0007	0.0008	0.0041	0.0050	3.16	173	1.7E+03	810	発明鋼
O	0.070	1.20	1.4	0.011	0.0030	0.002	0.0025	0.030	0.000	0.020	0.002	0.0012	0.0014	0.0053	0.0054	1.27	-21	3.4E+03	806	発明鋼
P	0.130	0.92	1.6	0.006	0.0035	0.004	0.0023	0.030	0.020	0.000	0.002	0.0014	0.0017	0.0047	0.0047	0.99	-87	3.4E+03	754	発明鋼
Q	0.060	1.00	1.6	0.015	0.0035	0.005	0.0017	0.037	0.010	0.010	-	0.0010	0.0012	0.0045	0.0047	1.08	-56	3.0E+03	794	発明鋼
R	0.080	0.10	1.6	0.011	0.0040	0.001	0.0029	0.450	0.000	0.025	0.002	0.0015	0.0018	0.0053	0.0047	1.09	-61	4.2E+03	759	発明鋼
S	0.050	0.50	1.6	0.015	0.0030	0.002	0.0022	0.200	0.000	0.025	-	0.0015	0.0018	0.0044	0.0047	0.94	-68	3.0E+03	786	発明鋼
T	0.060	0.90	1.4	0.015	0.0030	0.002	0.0040	0.035	0.000	0.020	-	0.0025	0.0030	0.0052	0.0054	0.98	-48	4.3E+03	804	発明鋼
U	0.035	0.95	1.4	0.012	0.0030	0.002	0.0035	0.035	0.000	0.025	-	0.0025	0.0030	0.0045	0.0054	1.03	-36	3.8E+03	817	発明鋼
V	0.040	1.00	1.5	0.070	0.0030	0.002	0.0030	0.040	0.000	0.020	0.002	0.0015	0.0018	0.0054	0.0050	1.09	-40	3.8E+03	823	発明鋼
W	0.060	1.00	1.2	0.008	0.0025	0.003	0.0040	0.034	0.000	0.020	-	0.0015	0.0018	0.0068	0.0063	1.07	-19	4.5E+03	818	発明鋼
X	0.060	1.20	0.8	0.017	0.0030	0.003	0.0020	0.080	0.000	0.020	0.002	0.0015	0.0018	0.0041	0.0094	1.38	51	2.8E+03	851	発明鋼
Y	0.065	0.90	1.2	0.017	0.0030	0.002	0.0032	0.000	0.000	0.025	-	0.0015	0.0018	0.0057	0.0063	0.90	-39	4.0E+03	815	発明鋼
Z	0.060	0.90	1.9	0.016	0.0030	0.002	0.0035	0.033	0.000	0.025	-	0.0015	0.0018	0.0061	0.0039	0.97	-96	4.3E+03	773	発明鋼
a	0.210	0.80	1.4	0.120	0.0030	0.002	0.0031	0.005	0.000	0.020	0.002	0.0015	0.0018	0.0056	0.0054	0.81	-111	3.9E+03	749	比較鋼
b	0.060	0.80	3.6	0.020	0.0025	0.002	0.0040	0.030	0.000	0.020	-	0.0015	0.0018	0.0068	0.0021	0.87	-269	4.5E+03	663	比較鋼
c	0.060	1.00	1.2	0.020	0.0030	0.002	0.0030	0.035	0.000	0.020	-	0.0060	0.0072	-0.0018	0.0063	1.08	-19	1.5E+03	821	比較鋼
d	0.055	0.20	1.1	0.020	0.0040	0.002	0.0029	0.030	0.000	0.020	-	0.0015	0.0018	0.0053	0.0068	0.27	-93	4.2E+03	808	比較鋼
e	0.056	0.80	1.1	0.020	0.0100	0.002	0.0040	0.030	0.000	0.020	-	0.0015	0.0018	0.0068	0.0068	0.87	-30	8.3E+03	824	比較鋼
f	0.060	0.80	1.2	0.020	0.0015	0.002	0.0003	0.030	0.000	0.020	0.002	0.0015	0.0018	0.0018	0.0063	0.87	-41	2.0E+02	815	比較鋼
g	0.080	0.90	1.2	0.020	0.0040	0.002	0.0010	0.030	0.000	0.020	0.002	0.0007	0.0008	0.0041	0.0063	0.97	-31	2.5E+02	818	比較鋼

*但し、A₃=898-509(C%)+26.9(Si%)-63.5(Mn%)+229(P%)

【0052】

【表2】

鋼	仕上温度 ℃	冷却速度 ℃/s	空冷開始温度 ℃	空冷時間 s	捲取温度 ℃	引張強さ N/mm ²	伸び %	穴抜け %	備考
A1	920	70	680	4	100	608	33	80	発明鋼
A2	910	70	720	2	250	588	31	98	発明鋼
A3	920	40	-	-	100	618	30	83	発明鋼
A4	930	10	-	-	100	608	25	50	比較鋼
B1	920	70	670	5	100	603	32	81	発明鋼
B2	900	70	720	2	250	593	31	97	発明鋼
B3	910	70	780	3	100	608	25	74	比較鋼
B4	890	40	-	-	100	608	31	84	発明鋼
C1	910	70	670	3	100	578	33	85	発明鋼
C2	920	40	-	-	100	590	31	86	発明鋼
D1	890	70	670	4	100	606	32	81	発明鋼
D2	930	70	680	3	250	591	31	98	発明鋼
E1	930	70	670	3	100	548	34	89	発明鋼
E2	920	40	-	-	100	558	33	91	発明鋼
E3	920	70	720	3	350	533	25	106	比較鋼
F1	910	70	680	3	100	584	33	84	発明鋼
F2	910	40	-	-	100	596	31	86	発明鋼
F3	890	70	630	4	100	584	25	55	比較鋼
G1	920	70	680	3	100	791	25	54	発明鋼
G2	920	70	-	-	100	803	23	56	発明鋼
G3	930	40	-	-	350	783	20	70	比較鋼
H1	910	70	690	3	100	607	32	81	発明鋼
H2	900	40	-	-	100	619	30	82	発明鋼
I1	920	70	680	3	100	619	32	79	発明鋼
I2	910	40	-	-	100	631	30	81	発明鋼
J1	880	70	670	4	100	973	19	29	発明鋼
J2	870	10	-	-	100	985	13	15	比較鋼
K1	910	70	670	4	100	738	27	65	発明鋼
K2	890	70	680	4	250	723	26	79	発明鋼
L1	890	70	670	3	100	583	33	84	発明鋼
L2	910	40	-	-	250	568	32	101	発明鋼
M1	890	70	670	3	100	945	20	32	発明鋼
M2	890	50	680	3	100	945	20	32	発明鋼
N1	880	70	680	3	100	673	30	71	発明鋼
N2	890	30	-	-	100	685	27	73	発明鋼
O1	920	70	670	5	100	642	32	70	発明鋼
O2	910	70	690	3	100	642	31	76	発明鋼
P1	890	70	680	3	100	676	30	74	発明鋼
P2	900	70	700	4	100	676	30	72	発明鋼
Q1	900	70	670	4	100	641	31	73	発明鋼
Q2	890	150	660	5	100	641	32	72	発明鋼
Q3	910	40	-	-	100	653	29	77	発明鋼
Q4	920	40	-	-	350	611	23	95	比較鋼
R1	920	70	680	3	100	779	26	53	発明鋼
R2	920	40	-	-	100	791	24	59	発明鋼
S1	930	100	660	5	100	609	33	77	発明鋼
S2	910	70	720	2	100	609	30	84	発明鋼
T1	900	70	680	3	100	615	32	79	発明鋼
T2	910	40	-	-	100	627	30	81	発明鋼
U1	890	70	680	4	100	616	32	79	発明鋼
U2	890	40	-	-	100	628	30	79	発明鋼
V1	890	70	660	3	100	622	32	78	発明鋼
V2	900	70	660	4	250	602	31	96	発明鋼
V3	890	40	-	-	100	630	30	81	発明鋼
W1	920	70	700	3	100	610	32	80	発明鋼
W2	930	70	660	3	250	590	31	98	発明鋼
W3	910	40	-	-	100	602	31	87	発明鋼
X1	900	70	690	3	100	582	33	85	発明鋼
X2	930	70	-	-	100	587	31	84	発明鋼
Y1	890	70	680	4	100	609	32	81	発明鋼
Y2	910	70	690	3	250	589	31	98	発明鋼
Z1	910	70	670	3	100	670	30	71	発明鋼
Z2	910	70	680	3	250	645	29	90	発明鋼
a1	850	70	680	3	100	683	20	40	比較鋼
b1	900	70	680	4	100	815	18	51	比較鋼
c1	920	70	680	3	100	604	31	40	比較鋼
d1	900	70	670	4	100	523	25	92	比較鋼
e1	900	70	680	3	100	493	34	45	比較鋼
f1	910	70	680	4	100	608	29	50	比較鋼
g1	910	70	680	3	100	516	33	50	比較鋼

【0053】

【表3】

鋼	仕上温度 °C	冷却速度 °C/s	空冷開始温度 °C	空冷時間 s	捲取温度 °C	引張強さ N/mm ²	ds/dl ≥ 0.1 の割合	伸び %	穴抜け %	備考
A1	920	70	680	4	100	608	91%	33	80	発明鋼
A5	920	70	780	4	100	609	40%	24	80	比較鋼
A6	920	70	760	4	100	610	70%	25	80	比較鋼
A7	920	70	740	4	100	605	82%	32	81	発明鋼
A8	920	80	720	4	100	605	88%	33	81	発明鋼
A9	920	80	700	4	100	606	90%	33	81	発明鋼
A10	920	80	660	4	100	611	92%	33	80	発明鋼

【0054】

【表 4】

鋼	仕上温度 °C	冷却速度 °C/s	空冷開始温度 °C	空冷時間 s	捲取温度 °C	引張強さ N/mm ²	2μm以上の フェライト粒割合 %	伸び %	穴拡大 %	備考
B1	920	70	670	5	100	603	88%	32	81	発明鋼
B5	860	70	670	4	100	603	50%	25	81	比較鋼
B6	880	70	670	4	100	601	68%	26	81	比較鋼
B7	880	70	730	4	100	600	83%	32	81	発明鋼
B8	920	70	730	5	100	603	90%	33	81	発明鋼
B9	960	80	670	6	100	605	93%	33	81	発明鋼
B10	960	80	730	6	100	605	94%	33	81	発明鋼

【図面の簡単な説明】

【0055】

【図1】 引張強度に対する伸びに及ぼす本発明鋼の効果を示すグラフである。

【図2】 引張強度に対する穴拡大比に及ぼす本発明鋼の効果を示すグラフである。

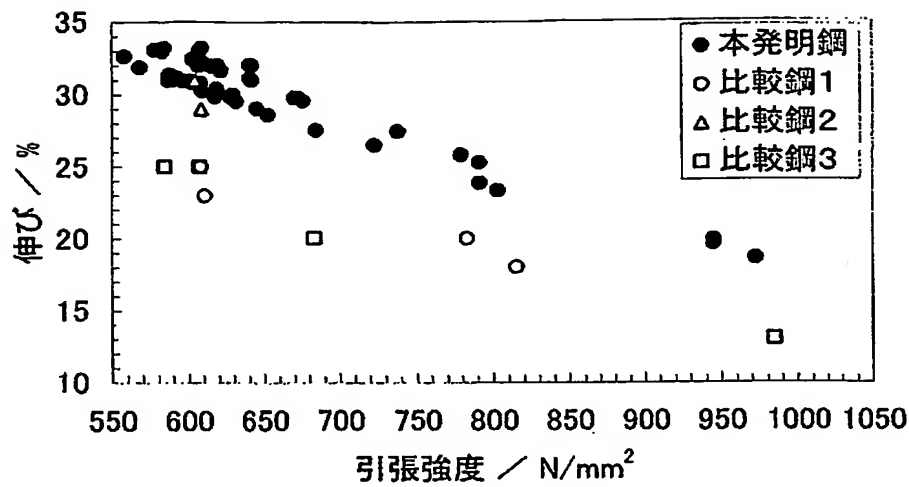
【図3】 伸びに及ぼすの d_s/d_l の効果を示すグラフである。

【図4】 伸びに及ぼすの 2μm以上のフェライト粒の割合の効果を示すグラフである。

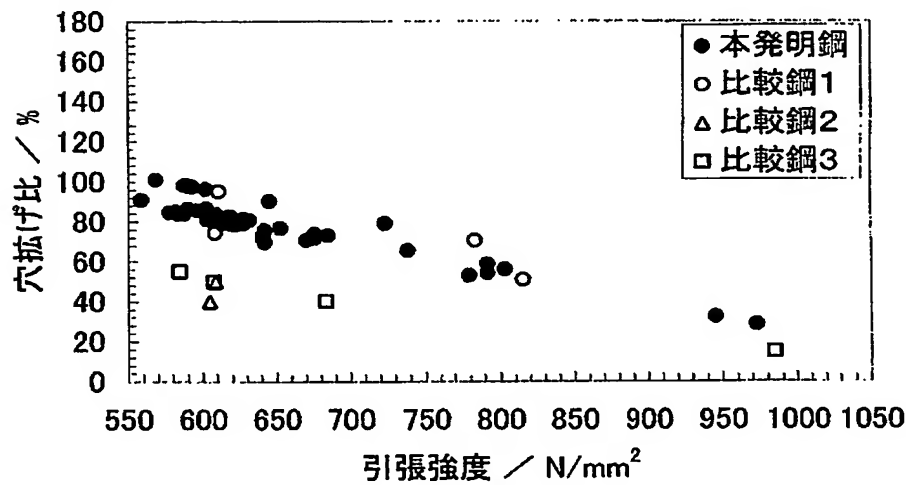
。

【書類名】 図面

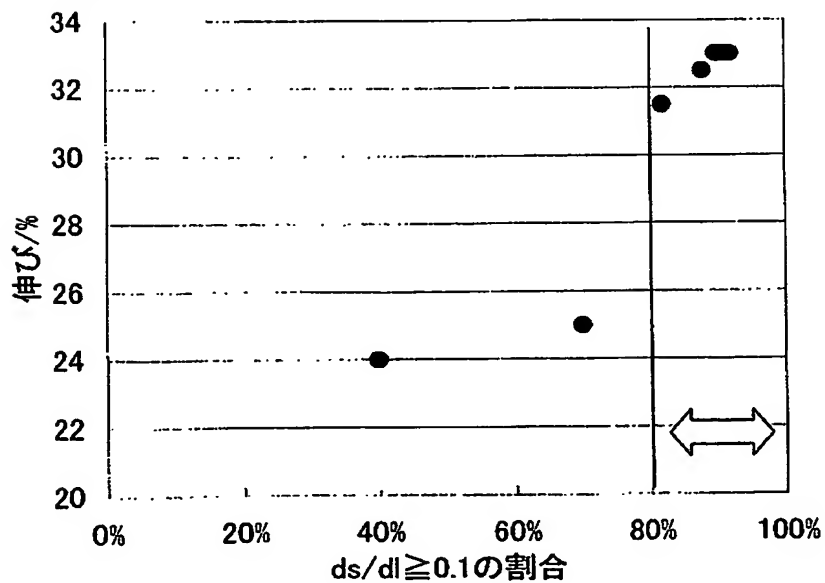
【図 1】



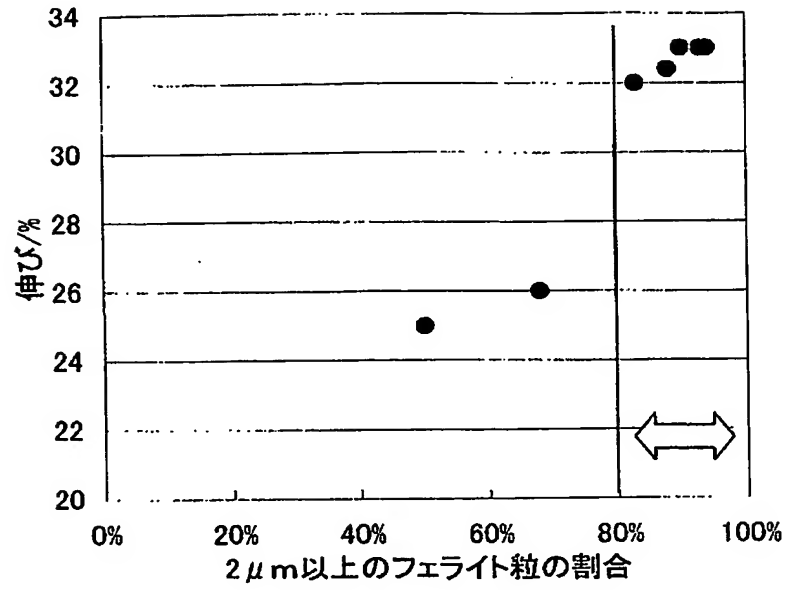
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】引張強度 590N/mm^2 以上の穴抜き性と延性に優れた高強度薄鋼板を提供する。

【解決手段】質量％にて、C：0.01～0.20％、Si：1.5％以下、Al：1.5％以下、Mn：0.5～3.5％、P：0.2％以下、S：0.0005～0.009％、N：0.009％以下、Mg：0.0006～0.01％、O：0.005％以下、およびTi：0.01～0.20％、Nb：0.01～0.10％の1種または2種含有し、残部が鉄および不可避免の不純物で、下記の3つの式の全てを満たす鋼組織がフェライト+マルテンサイトを主体とした穴抜き性と延性に優れた高強度薄鋼板。

$$[\text{Mg}\%] \geq ([\text{O}\%] / 16 \times 0.8) \times 24 \quad \dots (1)$$

$$[\text{S}\%] \leq ([\text{Mg}\%] / 24 - [\text{O}\%] / 16 \times 0.8 + 0.00012) \times 32 \quad \dots (2)$$

$$[\text{S}\%] \leq 0.0075 / [\text{Mn}\%] \quad \dots (3)$$

【選択図】 図1

特願 2 0 0 3 - 3 5 7 2 7 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 6 6 5 5]

1. 変更新月日

1 9 9 0 年 8 月 1 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区大手町 2 丁目 6 番 3 号

氏 名

新日本製鐵株式会社